云 南 植 物 研 究 1996; 18 (3): 353～355
Acta Botanica Yunnanica

# 荜拔中的新酰胺成分*

张 可 陈昌祥 王德祖 吴 玉
(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室，昆明 650204)

**摘要** 从荜拔(*Piper longum* L.)地上部分乙醇提取物中分得5个化合物，经波谱分析确定其结构分别为:(α，β，α，β)-1,3-双(3,4-二甲氧基苯基)-2,4-双[1-(2-羰基-5,6-二氢吡啶)-甲酰基]-环丁烷(**1**)，(Z)-12-十八碳烯酸-α-甘油单酯(**2**)，胡椒碱(**3**)，β-谷甾醇(**4**)，胡萝卜甙(**5**)。其中(**1**)是新化合物，(**2**)为首次从该植物获得。

**关键词** 胡椒属，荜拔，二聚酰胺

# A NEW DIMER OF AMIDE FROM PIPER LONGUM

ZHANG Ke, CHEN Chang-Xiang, WANG De-Zu, WU Yu
(*Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences*, Kunming 650204)

**Abstracts** A new amide, the dimer of desmethoxypiplartine(**1**), together with four known compounds, (Z)-12-octadecenic-α-glycerol monoester(**2**), piperine (**3**), β-sitosterol(**4**), daucosterol(**5**), were isloated from *Piper longum* L. The structures were determined by spectra data and comparision with authentic samples.

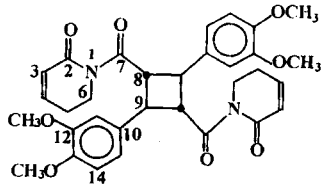
**Key words** *Piper*, *Piper longum*, Dimer of amide

荜拔(*Piper longum* L.)是传统著名中药，具温中散寒，行气止痛之功效，可主治心腹痛、呕吐等症(江苏新医学院编，1977)。国外学者对其化学成分进行过较系统的研究，从中得到一系列的酰胺类，aporphine生物碱类和木脂体类化合物(Desai等，1989, 1988; Koul等，1988; Noboru等，1986; Wnanbyr等，1983; Dutta等，1977; Dutta等，1975; Dhar，1967; Atal等，1966, 1963; Chatterjee等，1966, 1963)。我们对滇产荜拔进行了研究，得到1个新化合物和4个已知化合物。

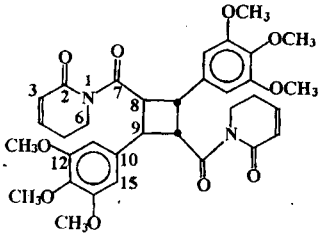
化合物(**1**)的EIMS呈现574($M^+$)，287(100)，符合分子式$C_{32}H_{34}N_2O_8$. $^{13}C$ NMR仅有16个信号峰，说明(**1**)为对称结构。不饱和度17，是奇数，说明两个对称部分通过成环相连。事实上(**1**)正是去甲氧基荜拔酰胺[2+2]加成的产物。以(**1**)和(**1a**)的$^{13}C$ NMR对比(Filho等，1981)，$C_1$到$C_9$ 9个碳的化学位移几乎完全一致，从而证实了甲酰二氢吡啶和四元环的存在。苯环区(**1**)比(**1a**)显得复杂，说明(**1**)的苯环不具对称性。$^1H$ NMR芳氢区可以找出明显的1，2，4-三取代苯芳质子的裂分[δ6.77 (d, J=2.0 Hz)，6.72 (d, J=8.3 Hz)，6.84 (dd, J=2.0, 8.3Hz)]。(**1**)的分子量比(**1a**)少60，正好是两个$-OCH_3$。对照胡椒碱$^{13}C$ NMR数据(Banerji等，1984)，芳环定为3，4-二甲氧基苯基。EIMS中仅有质量数574，287峰，没出现质量数300，274的碎片峰，否定了(**1b**)的结构。$^1H$ NMR在δ4.68-4.87呈14条谱线，为$A_2B_2$系统，系四元环上质子产生，故(**1**)为(α，β，α，β)构型。有趣的是，化合物(**1a**)的构型为(α，α，β，

*中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室资助经费
1996-02-05收稿，1996-03-19修回

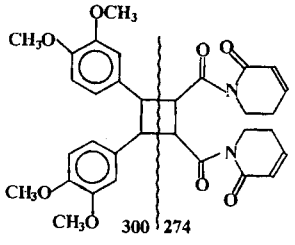
β)，在 δ4.75 附近呈 AA′BB′系统(Filho 等，1981)，与(1)并不相同。故(1)的结构定为(α，β，α，β)-1, 3-双(3, 4-二甲氧基苯基)-2, 4-双[1-(2-羰基-5, 6-二氢吡啶)-甲酰基]-环丁烷。



(1)



(1a)



(1b)

## 实验部分

熔点用显微熔点仪测定，温度未校正。IR 使用 P E-577 测试。$^1$H NMR，$^{13}$C NMR 使用 Bruker-400，TMS 为内标，$CDCl_3$ 为溶剂。UV 使用 Shimadzu UV-210A。EIMS 使用 VC-Autospec-3000 质谱仪。硅胶(200～300 目)，硅胶 G，硅胶 H 系青岛海洋化工厂生产。

样品采自云南西双版纳，陶国达教授鉴定标本。

革拔地上部分干燥粉末 6 kg，无水乙醇冷浸 6 次，减压回收溶剂得墨绿色浸膏 220 g，活性炭脱色得 150 g。反复硅胶柱层析，以氯仿，石油醚-丙酮，石油醚-乙酯等系统不同配比洗脱，得化合物(**1**)(20 mg, 0.0003%)，(**2**)(35 mg, 0.0006%)，(**3**)(15 mg, 0.0002%)，(**4**)(20 mg, 0.0003%)，(**5**)(4mg, 0.00007%)

化合物(**1**): $C_{32}H_{34}N_2O_8$，无色晶体($CHCl_3$)，mp 135～136℃，UV$\lambda_{max}^{chloroform}$nm: 271.5(sh), 240. IR$\nu_{max}^{KBr}$cm$^{-1}$: 1670, 1610, 1575, 1500, 1450, 1130, 810

EIMS: 574($M^+$, 11), 287(100) $^1$H NMR ($CDCl_3$): δ6.84(dd, J=2.0, 8.3Hz )(H-15), 6.77 (d, J=2.0 Hz)(H-11), 6.72 (d, J=8.3Hz)(H-14), 6.60 (m)(H-4), 5.72 (m)(H-3), 4.68～ 4.87($A_2B_2$ 系统), 3.81(s)($OCH_3$), 3.79(s)($OCH_3$), 3.70(m)(H-6a), 3.40(m)(H-6b), 2.00(m)(H-5a), 1.59(m)(H-5b)。$^{13}$C NMR($CDCl_3$): δ174.1(C-7), 164.3(C-2), 148.4(C-12), 147.9(C-13), 144.7(C-4), 133.3(C-10), 125.6(C-3), 120.0(C-15), 112.2(C-14), 111.2(C-11), 56.0($OCH_3$), 55.8($OCH_3$), 51.5(C-8), 41.6(C-9), 40.8(C-6), 24.1(C-5)

化合物(**2**): $C_{21}H_{40}O_4$，无色蜡状物。IR$\nu_{max}^{KBr}$cm$^{-1}$: 3100～3600(br.), 2900, 2830, 1720, 1460, 715 EIMS: 356($M^+$), 338($M-H_2O$), 325, 299, 265, 264, 239, 134, 111, 98。$^1$H NMR: δ5.29(m), 3.48～4.10(两个 ABX 系统), 2.28(t, J=7.6Hz, 2H), 0.73-1.62(m)。$^{13}$C NMR: δ174.3(s), 130.0(d), 129.7(d), 70.3(d), 65.1(t), 63.4(t), 34.2(t), 31.9(t), 29.6(t), 29.4(t), 29.3(t), 29.1(t), 27.2(t), 24.9(t), 22.6(t), 14.0(q)。

化合物(**3**): 黄色棱晶(丙酮)，mp 129～130℃，TLC，MS 与标准品一致。

化合物(**4**): 无色针晶(丙酮)，TLC，MS 与标准品一致。

化合物(**5**): 白色粉末($CH_3OH$)，TLC，MS 与标准品一致。

**致谢** 波谱数据均由本室仪器组测定。

## 参 考 文 献

江苏省新医学院编，1977. 中药大辞典(下册). 上海: 上海人民出版社, 1571

Atal C K, Banga S S, 1963. Structure of piplartine—a new alkaloid form *Piper longum*. *Current Sci*, **32**(8):354

Atal C K, Girotra R N, Dhar K L, 1966. Occurrence of sesamin in *Piper longum*. *Indian J Chem*, **4**(5):252

Banerji A, Sarkar M, Ghosal T, *et al*, 1984. Carbon-13 NMR spectra of Piperalkamides and related compounds. *Organic Magnetic Resonance*, **22**(11):734

Chatterjee A, Dutta C P, 1963. The structure of piperlongumine, a new alkaloid isolated from the roots of *Piper longum*. *Sci Cult*, **29**(11):568

Chatterjee A, Dutta C P, 1966.Structure of piperlonguminine, an alkaloid of *Piper longum*. *Tetrahedron Letters*, (16):1797

Desai S J, Prabhu B R, Mulchandani N B, 1988. Aristolactams and 4, 5-dioxoaporphines from *Piper longum*. *Phytochemistry*, **27**(5):1511

Desai S J, Charturvedi R N, Badheka L P, *et al*, 1989. Aristolactams and 4, 5-dioxoaporphines from Indian Piper species. *Indian J Chem*, **28B**(9): 775

Dhar K L, Atal C K, 1967. Occurrence of N-isobutyldeca-trans-2-trans-4-dienamide in *Piper longum* and Piper peepuloids. *Indian J Chem*, **5**(11): 588

Dutta C P, Noton B, Roy D N, 1975. Lignans in the seeds of *Piper longum*. *Phytochemistry*, **14**(9): 2090

Dutta C P, Noton B, Sil A K, 1977. Studies on the genus Piper:studies on the roots of *Piper longum* Linn. *Indian J Chem*, Sect B, **15B**(6): 583

Filho R B, Souza M P, Mattos M E, 1981. Piplartine-dimer A, a new alkaloid from *Piper tuberculatum*. *Phytochemistry*, **20**(2): 345

Koul S K, Taneja SC, Agarwal VK, *et al*, 1988. Minor amides of Piper species. *Phytochemistry*, **27**(11):3523

Noboru S, Akemi U, Nobuaki S, *et al*, 1986. Dehydropipernonaline, an amide possessing coronary vasodilating activity, isolated from *Piper longum* L. *Pharm Sci*, **75**(12): 1188

Wnanbyr T, Hideo B, Takashi A, 1983. Studies on the constituents of the crude drug 'Piper Longi Fructus'on the alkaloids of fruits of *Piper longum* L. *Chem Pharm Bull*, **31**(10): 3562